

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-39660

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)2月20日

C 08 L 83/07
// G 02 B 6/24
(C 08 L 83/07
83:05)

7016-4 J
A-7610-2 H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 光学的接合用ゲル組成物

⑰ 特 願 昭60-179127

⑱ 出 願 昭60(1985)8月14日

⑲ 発 明 者 茂 木 恒 雄 太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内
⑲ 発 明 者 佐 藤 則 夫 太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内
⑲ 出 願 人 東芝シリコン株式会 東京都港区六本木6丁目2番31号
社
⑲ 代 理 人 弁理士 古 谷 馨

明 細 書

1. 発明の名称

光学的接合用ゲル組成物

2. 特許請求の範囲

1 (A) ケイ素原子に結合せるビニル基が1分子中に平均0.1~2.0個存在し、ケイ素原子に結合せる残余の有機基が脂肪族不飽和を含め置換又は非置換の1価の炭化水素基であり、25℃における粘度が50~100,000 cPであるポリオルガノシロキサン

(B) 一般式



(式中R¹はC₁~C₄のアルキル基又はフェニル基、R²はC₁~C₄のアルキル基を意味する)で示されるシロキサン、ケイ素原子に結合せる水素原子の数が(A)のケイ素原子に結合せるビニル基1個に対して0.1~0.8個又は1.5~3.0個となる量及び

(C) 白金系触媒、パラジウム系触媒、及びロ

ジウム系触媒からなる群より選ばれた触媒、

(A)と(B)の合計量に対し触媒金属元素の量として0.01~30ppmとなる量

からなることを特徴とする光学的接合用ゲル組成物。

2 (A)のケイ素原子に結合せるビニル基が分子末端に存在する、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3 (A)が実質的に直鎖状ポリオルガノシロキサンである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

4 (A)のケイ素原子に結合せるビニル基以外の有機基が、メチル基及びフェニル基からなる群より選ばれた1価の炭化水素基であり、該フェニル基の量は全有機基中の50モル%以下である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

5 (A)のケイ素原子に結合せるビニル基以外の有機基がメチル基である、特許請求の範囲第4項記載の組成物。

- 6 (A) の25℃における粘度が300 ~ 5,000cPである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- 7 (B) のR¹がメチル基又はフェニル基である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- 8 (B) のR²がメチル基である、特許請求の範囲第1項ないし第7項のいずれかに記載の組成物。
- 9 (B) の量が、(B) のケイ素原子に結合せる水素原子の数が(A) のケイ素原子に結合せるビニル基1個に対して0.3 ~ 0.8 個となる量である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- 10 (C) の触媒が白金系触媒である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、常温又は僅かの加熱により、プラスチック、ゴム、ガラスや金属などの基材に対して優れた粘着性を有し、熱衝撃によるゲル内部の亀裂や基材からの剝離を生じることがなく、かつ高温での変色及び物性変化のない安定なゲ

ル状物を形成しうる光学的接合用ゲル組成物に関する。

(従来の技術)

従来、ヒドロシリル基とケイ素に結合したビニル基との付加反応によって硬化してゲル状のポリオルガノシロキサンを形成しうる組成物については各種の技術が知られており、電気・電子機器のポッティング、エンキャプシュレーション、外科手術における埋込材などとして広く用いられている。

このようなポリオルガノシロキサン組成物としては、特開昭48-17847号公報には、ケイ素原子に結合せる水素原子の量を、ケイ素原子に結合せるビニル基1個あたり1個以下で、かつポリオルガノハイドロジェンシロキサン1分子中に平均1.4 ~ 1.8 個に相当する量存在せしめる組成物が、また特開昭54-15957号公報及び特開昭54-48720号公報に、該水素原子の量を該ビニル基1個当たり0.3 ~ 0.8 付近という、比較的少量存在せしめる組成物が

開示され、また、ビニル基含有ポリオルガノシロキサンとして、特開昭54-15957号公報ではメチルビニルフェニルシロキシ基で末端封鎖されたポリジメチルシロキサン、特開昭54-48720号公報ではケイ素原子に結合せる少なくとも2個のビニル基と1個の水酸基を1分子中に含有するポリシロキサンを用いることが提案されている。

しかし、このようなゲル状に硬化しうる組成物ないしそれより得られたゲル状物には、共通して次のような欠点がある。

- ① 粘着性が小さいため基材に密着せず、電子機器部品などのポッティングに用いた場合、部品とゲル状物との間に間隙を生じ、そこから湿気が侵入して腐食や絶縁不良の原因となる。
- ② ゲル状物中に残存するビニル基が高温で酸化されるので、酸化性雰囲気における耐熱性が悪い。
- ③ 組成物中のポリオルガノハイドロジェンシ

ロキサンの量が少ないので、硬化直前の配合作業の際に、該シロキサンないしそれを含む混合液の配合誤差で、ゲル状物の柔らかさに著しい差を生ずる。

- ④ 特開昭54-15957号公報に示されるようなメチルビニルフェニルシロキシ末端基は合成が困難である。

(発明が解決しようとする問題点)

これらの問題を解決するために、特開昭56-143241号公報では基本的に該水素原子の量を該ビニル基1個あたり0.5 ~ 5 個となる量存在せしめる組成物が開示され、これによって上記①~④の問題はほぼ解決されている。しかしながら、これらのゲル状に硬化しうる組成物は、いずれも熱衝撃によりシリコンゲル内部に亀裂が発生するため、光学的接合の目的を達成することは不可能であった。また、光学的接合の用途において近年ガラスの他に透明プラスチックが使用されはじめており、従来のゲルはこれらのプラスチックに対して粘着性が劣り、

熱衝撃により基材からの剥離を起こすことがあった。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、これらの欠点をなくし、基材への粘着性に優れ、熱衝撃によるシリコンゲル内の亀裂や基材からの剥離が発生することがなく、かつ高温で変色のない安定な光学的接合用ゲル組成物を提供するものである。

本発明者らは、これらの問題点を解消する組成物について検討した結果、従来用いられていたポリオルガノハイドロジェンシロキサンに代わり一般式 $\text{R}^1\text{Si}(\text{OSiR}^2)_n\text{H}$ (R^1, R^2 は前述の通り) で表わされるシロキサンを用い、さらに触媒の量をポリオルガノシロキサンの混合物に対し触媒金属元素の量として 0.01~30ppm にすることにより目的を達成することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、

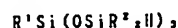
(A) ケイ素原子に結合せるビニル基が 1 分子中に平均 0.1 ~ 2.0 個存在し、ケイ素原子に結

シロキサンは、ケイ素原子に結合せるビニル基を 1 分子中に平均 0.1 ~ 2.0 個、好ましくは 0.1 ~ 1.4 個有するものである。ビニル基の量が 0.1 個より少ないと、架橋に与らないポリオルガノシロキサンが増加して、硬化して得られたゲル状物の物理的性質及び基材への粘着性が著しく低下する。またビニル基の量が 2.0 個より多いと、高温で変色しない柔らかいゲル状物を得るという本発明の特徴を発揮することができない。

(A) のポリオルガノシロキサンのケイ素原子に結合せる有機基のうち、前述のビニル基以外のものとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミノ基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基のようなアルキル基、フェニル基のようなアリール基、 β -フェニルエチル基、 β -フェニルプロピル基のようなアラルキル基、及びクロロメチル基、シアノエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基のような置換炭化水素基が例示されるが、合成の容易なこと、未硬化の状態で取り扱いやすい

合せる残余の有機基が脂肪族不飽和を含め置換又は非置換の 1 価の炭化水素基であり、25℃における粘度が 50~100,000 cP であるポリオルガノシロキサン

(B) 一般式



(式中 R^1 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基又はフェニル基、 R^2 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基を表わす) で示されるシロキサン、ケイ素原子に結合せる水素原子の数が (A) のケイ素原子に結合せるビニル基 1 個に対して 0.1 ~ 0.8 個又は 1.5 ~ 3.0 個となる量

及び

(C) 白金系触媒、パラジウム系触媒、及びロジウム系触媒からなる群より選ばれた触媒、(A) と (B) の合計量に対し触媒金属元素の量として 0.01~30ppm となる量

からなることを特徴とする光学的接合用ゲル状組成物に関する。

本発明で用いられる (A) 成分のポリオルガノ

こと、ゲル状物の耐熱性や物理的性質から、メチル基であることが好ましい。また、耐寒性を要求されるときは全有機基中の 8 モル%まで、特に高い耐熱性、耐放射線性、又は高い屈折率を要求されるときは全有機基中の 50 モル%までのフェニル基を導入することが推奨される。粘度は 25℃において 50~100,000cP、好ましくは 300 ~ 5,000cP の範囲から選ばれる。ポッティングに用いられるときは、500 ~ 1,500cP の範囲が最も好ましい。50cP よりも低いと流れやすく、また反応後の物理的性質が悪い。また 100,000 cP を越えると作業性が悪くなる。

(A) のポリオルガノシロキサンのシロキサン骨格は、直鎖状でも分岐状でもよく、また両者の混合物でもよいが、合成の容易さと、ゲル状物に適度の柔らかさを与えることから、実質的に直鎖状であることが好ましい。少量の環状ポリオルガノシロキサンが共存しても差し支えないが、ケイ素原子に結合せるビニル基を有していたとしても反応性が低く、粘着性を持ったゲ

ル状物の形成には寄与しない。ポリオルガノシロキサン中のビニル基は、分子の途中のケイ素原子、末端のケイ素原子のいずれに結合していてもよいが、反応速度や反応によるゲル状物形成効果から、末端のケイ素原子に結合することが好ましい。

このようなポリオルガノシロキサン(A)は、例えば両末端にケイ素原子に結合せるビニル基を有するビニル基含有ポリオルガノシロキサンと、ビニル基を含まぬ直鎖状ないし分岐状のポリオルガノシロキサンを、必要があればビニル基を含まぬポリジオルガノシロキサンと共に前述の粘度範囲を実現する平均分子量と該ビニル基の量を満足するように配合し、硫酸、塩酸、活性白土などの酸触媒、又は水酸化カリウム、水酸化テトラメチルアンモニウムなどのアルカリ触媒の存在下に、常法によりシロキサンの切断、平衡化を行うことによって合成される。この場合、原料の一部として環状ポリシロキサン、特にビニル基を含まぬ環状ポリシロキサンを併

用してもよい。平衡化の後、常法により触媒を除去し、減圧で加熱することにより、副生した、ないし未反応の低分子ポリオルガノシロキサンを除去して精製される。

本発明で用いられる(B)成分のシロキサンは、一般式 $R^1Si(OSiR^2)_3$ で表わされ、(A)のポリオルガノシロキサンのビニル基と反応してゲル状物を形成するもので、本発明の特徴となすものである。

R^1 としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基；及びフェニル基が例示されるが、合成しやすいこと、良好なゲル状物を与えることからメチル基又はフェニル基が好ましい。また、 R^2 としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基が例示されるが、材料の得やすさ、合成のしやすかなどからメチル基が好ましい。これらのシロキサンは単独でも2種以上併用して用いても差し支えなく、これらは常法によりメチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン

とジメチルクロシランなどのクロシランを共加水分解することにより容易に得られる。

(B)成分の配合量は、(A)成分中のケイ素原子に結合せるビニル基1個に対して(B)成分中のケイ素原子に結合せる水素原子が0.1~0.8個又は1.5~3.0個、好ましくは0.3~0.8個となる量である。0.1個未満だと、架橋が十分に進行せず、ゲル状物が柔らかくなりすぎるばかりか、高温での変色が著しくなる。また、0.8個を超え1.5個未満では、硬化物がゴム状になってしまい、さらに3.0個を超える量では得られたゲル状物が経時的に硬くなってしまふ。

本発明で用いられる(C)成分の触媒は、(A)成分のビニル基と(B)成分のヒドロシル基との間の付加反応を促進するためのもので、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、白金とオレフィンとの錯体、白金とケトン類との錯体、白金とビニルシロキサンとの錯体などで例示される白金系触媒、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、パラジウム黒とトリフ

ェニルホスフィンとの混合物などで例示されるパラジウム系触媒、あるいはロジウム系触媒が使用できるが、触媒効果と取り扱いの容易さから、白金系触媒が好ましい。(C)成分の配合量は、(A)と(B)の合計量に対し、触媒金属元素の量として0.01~30ppmの範囲となる量である。0.01ppm未満では付加反応が十分に進行しないためにゲル状物が柔らかくなりすぎ、また30ppmを超えると高温での変色が著しくなり、本発明の特長を発揮できなくなる。

本発明の組成物は、アセチレン系化合物のような反応抑制剤の共存や室温で低活性の白金系触媒を使用することにより単一容器内に保存してもよく、また、例えば(A)と(B)を同一容器で(C)を別容器、または(A)の一部と(B)、(A)の大部分と(C)という組合せで別々の容器に保存して、硬化直前に均一に混合し、減圧脱泡して用いてもよい。また、本発明の組成物に、必要に応じて無機充填剤を添加して、用途に応じて作業性、硬化後の硬さ、機械的強さなどを調

節することができる。このような無機質充填剤としては、煙霧質シリカ、シリカエアロゲル、沈澱シリカなどが例示される。また、トルエン、ヘキサンのような溶剤、ポリジメチルシロキサンのような粘度調節剤、アルケニル基含有ポリシロキサンのような付加的ベースポリマー、アセチレンアルコール及びそのポリシロキサンとの反応生成物のような硬化抑制剤などを、本発明の効果を失わない程度で併用しても差し支えない。

(発明の効果)

本発明により、常温又は僅かの加熱により基材に対する優れた粘着性を有し、熱衝撃によるシリコーンゲル内部の亀裂や基材からの剝離の発生がなく、かつ高温での変色及び物性の変化の少ない安定なゲル状物を形成する光学的接合用ゲル組成物が得られた。

本発明の組成物は、電気・電子部品、特に光学的に透明性が要求されるオプティカルカップリングパッド用や意匠上の価値が重要視される

部品のポッティング、エンキャプジュレーション、人体模型の製作などに用いられる。

(実施例)

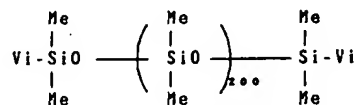
以下本発明の実施例を示す。なお実施例中、部とあるのは全て重量部を表わし、また粘度とあるのは25℃における粘度を表わす。なお、記号Me、Vi及びPhはそれぞれメチル基、ビニル基及びフェニル基を表わす。

実施例 1

下に記すような材料を第1表の配合比により均一に混合して組成物1～6を調製した。但し、組成物1、2は本発明品であり、組成物3～6は比較品である。

<(A) 成分として>

ポリシロキサンA-1：平均式



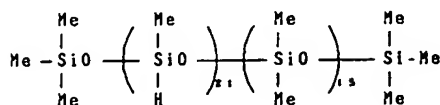
で表わされるビニル基を含有するポリジメチルシロキサン。粘度：650cP

<(B) 成分として>

B-1：PhSi(OSiMe₂H)₃で表わされるシロキサン

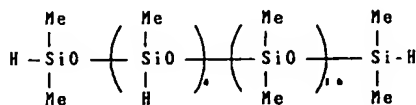
B-2：MeSi(OSiMe₂H)₃で表わされるシロキサン

B-3：平均式



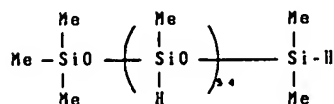
で表わされるポリメチルハイドロジェンシロキサン。

B-4：平均式



で表わされるポリメチルハイドロジェンシロキサン。

B-5：平均式



で表わされるポリメチルハイドロジェンシロキサン。

<(C) 成分として>

C-1：塩化白金酸とテトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサンを加熱して得られたもの。

白金含有量：白金として2.0重量%

第 1 表

組 成 物 № 配 合		本 発 明 品		比 較 品			
		1	2	3	4	5	6
(A) 成分	A - 1	100	100	100	100	100	100
(B) 成分	B - 1	0.76	—	0.76	—	—	—
	B - 2	—	0.62	—	—	—	—
	B - 3	—	—	—	0.61	—	—
	B - 4	—	—	—	—	1.39	—
	B - 5	—	—	—	—	—	0.27
(C) 成分	C - 1	0.03	0.03	0.31	0.03	0.03	0.03
Si-H/Si-Vi (個数)		0.52	0.52	0.52	0.38	0.40	0.32
白金量/(A)+(B) (ppm)		5.9	5.9	60	5.9	5.8	6.0

(注) Si-H/Si-ViはポリシロキサンA-1のケイ素原子に結合するビニル基1個に対する
ケイ素化合物B-1～B-5のケイ素原子に結合する水素原子の個数

硬 化

これらの組成物をそれぞれ50℃で2時間加熱したところ、いずれも硬化して、いずれも透明な対応するゲル状物1～6を得た。ASTM D-1403に準拠してゲル状物の針入度を測定したところ、第2表の初期値に示すような値を得た。

耐熱試験

硬化して得られたゲル状物1～6を、150℃の空気循環式オープン中に入れて、針入度の経時変化の測定、及び変色の程度をAPHA値で測定を行った。その結果は第2表に示す通りである。

熱衝撃試験

No 1～6の組成物40gを、内径18mm、深さ180mmのガラス製の試験管に注入し、50℃で2時間加熱して硬化させたものを、熱衝撃試験機にて-20℃/2h ↔ 80℃/2hのサイクルで熱衝撃試験を所定回数行い、ゲル内部の亀裂の有無を目視で確認した。その結果は第2表に示す通りである。

密着性試験

第1図に示す試験体にスペーサーを当ててNo 1～6の組成物を注入し、50℃で2時間加熱して硬化させた後スペーサーを除去した。これらをオートグラフ付引張試験機(島津製作所製)を用いて、50mm/minで接着面に垂直方向に引張り、最大引張応力、破断時の伸び、及び凝集破壊率を測定した。その結果を第2表に示す。

第 2 表

ゲル状物 No			本 発 明 品		比 較 品			
特 性			1	2	3	4	5	6
針入度	初 期 値		65	66	65	67	68	66
	150℃加熱後	100h	60	61	60	61	62	59
		500h	59	60	59	60	61	58
		1000h	59	59	59	60	60	58
APHA 値	初 期 値		50	50	50	50	50	50
	150℃加熱後	100h	50	50	500	100	100	100
		500h	50	50	500	200	200	200
		1000h	50	50	500	500	500	500
耐衝撃性	10サイクル		○	○	○	△	○	×
	50サイクル		○	○	○	×	△	×
	100サイクル		○	○	○	×	×	×
密着性	最大引張応力 (gf/cm ²)		100	95	98	20	30	34
	破断時伸び (%)		1000	800	1000	200	250	300
	凝集破壊率 (%)		100	100	100	測定不能 (試験前に剥離)		

(注) 耐衝撃性試験結果

○: ゲル内部に亀裂発生が認められない

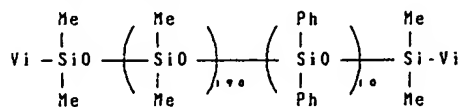
△: ゲル内部に若干亀裂があるが比較的少ない

×: ゲル全体に亀裂が発生

この結果より、本発明による組成物は加熱による変色が少なく、さらに耐衝撃性に優れ、密着性も極めて良好である。

実施例 2

実施例 1 で用いたポリシロキサン A-1 100 部の代わりに平均式



で表わされるビニル基とフェニル基を含有するポリオルガノシロキサンを用いたほかは実施例 1 の No 1 と同様の配合比で組成物を得た。このものを 50℃ で 2 時間加熱したところ、針入度 67、APHA 値 10 のゲル状物を得た。さらに、150℃ で 1000 時間加熱したところ、針入度 60、APHA 値 25 と良好な状態を保った。また実施例 1 と同じ耐衝撃性試験及び密着性試験を行ったが、耐衝撃性試験では 100 サイクルでも亀裂発生は認められず、また密着性試験は最大引張応力 110 gf/cm²、破断時伸び 900%、凝集破壊率 100% と良好な

値を示した。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は密着性試験の測定に供した試験体を示す図である。尚、図中の数値の単位は mm である。

1 … アクリル樹脂板

2 … シリコンゲル

出願人代理人 古 谷 馨

第 1 図

